

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-253755

(43)公開日 平成8年(1996)10月1日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 179/00	J G C		C 0 9 J 179/00	J G C
7/02	J H R		7/02	J H R
	J K D			J K D
	J L H			J L H
9/02	J A Y		9/02	J A Y
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平7-57885	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成7年(1995)3月17日	(72)発明者	上原 秀秋 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72)発明者	今泉 純一 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社結城工場内
		(72)発明者	塩貝 進 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社結城工場内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 導電性感圧粘着剤組成物及び導電性感圧粘着テープ

(57)【要約】

【目的】 カーボン等のフィラを使用しない方法で感圧粘着剤組成物に静電気発生防止性能を与えることにより、作業環境を汚染せず、感圧粘着性能の低下も引き起こさず、透明性があり、かつ静電気発生防止性能を有する導電性感圧粘着剤組成物及びこれを用いた導電性感圧粘着テープを提供する。

【構成】 プロトン酸、非極性又は極性が低い有機溶剤及びポリアニリンを含む導電性ポリアニリン組成物と感圧粘着剤組成物とからなる導電性感圧粘着剤組成物及びこれを用いた導電性感圧粘着テープ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン酸、非極性又は極性が低い有機溶剤及びポリアニリンを含む導電性ポリアニリン組成物と感圧粘着剤組成物とからなる導電性感圧粘着剤組成物。

【請求項2】 導電性ポリアニリン組成物中のポリアニリンが、プロトン酸であるドーパントの作用によって導電性とされ、かつ非極性又は極性が低い溶剤に可溶とされたものである請求項1記載の導電性感圧粘着剤組成物。

【請求項3】 導電性ポリアニリン組成物中のポリアニリンが、プロトン酸と複合体を形成している請求項1記載の導電性感圧粘着剤組成物。

【請求項4】 プロトン酸がスルホン酸誘導体である請求項1、2又は3記載の導電性感圧粘着剤組成物。

【請求項5】 プロトン酸がカンファースルホン酸である請求項4記載の導電性感圧粘着剤組成物。

【請求項6】 プロトン酸がドデシルベンゼンスルホン酸である請求項4記載の導電性感圧粘着剤組成物。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5又は6記載の導電性感圧粘着剤組成物を支持材料に塗布した導電性感圧粘着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性感圧粘着剤組成物及びこれを用いた導電性感圧粘着テープに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の感圧粘着テープは、半導体の表面保護テープや半導体の自動実装用チップキャリアテープのカバーテープ等に使用すると、引き剥がし時に静電気が発生し、半導体が静電破壊される場合があり、この静電破壊を防止するために、カーボンフィラを添加する方法、酸化アンチモンをドーパした酸化すず等の透明性フィラを添加する方法、静電気発生防止剤として界面活性剤を添加する方法等があった。

【0003】しかし、カーボンフィラを添加する方法では、半導体の静電破壊防止に必要な $10^4 \sim 10^8 \Omega/\square$ 程度の表面抵抗を得るために、感圧粘着剤組成物に多量にカーボンを添加する必要があり、そのため、作業環境の汚染、感圧粘着性能の低下、テープの透明性がない等の問題点があった。また、酸化アンチモンをドーパした酸化すず等の透明性フィラを用いる方法では、テープの透明性、作業環境の汚染性等は改善されるが、感圧粘着剤組成物に多量に透明性フィラを添加するため、感圧粘着性能が低下する等の問題点があった。また、静電気発生防止剤として界面活性剤を添加する方法では、 $10^{10} \Omega/\square$ 以下の表面抵抗を得ることが困難であり、また、湿度が高い場合においては、静電気発生防止性能を有するが、冬季の湿度が低い場合においては、静電気発生防止性能が低下するという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記する従来の問題点を解決し、カーボン等のフィラを使用しない方法で感圧粘着剤組成物に静電気発生防止性能を与えることにより、作業環境を汚染せず、感圧粘着性能の低下も引き起こさず、透明性があり、かつ静電気発生防止性能を有する導電性感圧粘着剤組成物及びこれを用いた導電性感圧粘着テープを提供するものである。

【0005】

10 【課題を解決するための手段】本発明は、プロトン酸、非極性又は極性が低い有機溶剤及びポリアニリンを含む導電性ポリアニリン組成物と感圧粘着剤組成物とからなる導電性感圧粘着剤組成物及びこれを用いた導電性感圧粘着テープに関する。

【0006】本発明におけるプロトン酸とは、水素をカウンターイオンとする酸であり、ドーパントとして機能する。ここで、ドーパントとは、塩基性で絶縁性のポリアニリンに付加して生じた複合体に、導電性を与える効果を持つ化合物をいう。本発明におけるプロトン酸は、ポリアニリンに導電性を与えると同時に、ポリアニリンを無極性又は極性が低い有機溶剤に可溶にする作用を有する。また、このプロトン酸は、導電性ポリアニリン組成物中でポリアニリンと複合体を形成している。以後、ドーパントと複合体を形成していないポリアニリン及びポリアニリンとドーパントの複合体中のポリアニリンだけを指すときは、「ポリアニリン」と称する。

【0007】本発明におけるプロトン酸としては、特に制限なく公知のものを使用でき、例えば、ジフェニル水素化リン酸、ビス(2-エチルヘキシル)水素化リン酸、スルホン酸誘導体等が挙げられ、非極性又は極性が低い有機溶剤への溶解性やポリアニリンへの導電性付与性の点から、スルホン酸誘導体が好ましい。

【0008】スルホン酸誘導体としては、例えば、n-ヘキサンスルホン酸、n-オクチルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、セチルスルホン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸、ポリ(ビニル)スルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、ハイドロキシベンゼンスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸、1-オクタンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエチレン、4-オクチルベンゼンスルホン酸、2-メチル-5-イソプロピルベンゼンスルホン酸が挙げられ、これらの内、ドデシルベンゼンスルホン酸とカンファースルホン酸が好ましい。

【0009】本発明におけるプロトン酸のポリアニリンに対する添加量は、ポリアニリン中のアニリンの繰り返し数1に対して0.5~2.0であることが好ましく、0.8から1.5であることがより好ましい。この添加量が、0.5未満であると、非極性又は極性が低い有機

3

溶剤への溶解性が劣る傾向があり、2.0を超えると導電性ポリアニリン組成物の酸性が強くなりすぎる傾向がある。なお、カンファースルホン酸をドーパントとしてポリアニリンをm-クレゾールに溶解する場合においては、実用的な溶解性が得られる点から、ポリアニリン中のアニリン繰り返し数1に対してカンファースルホン酸の添加量が0.5とすることが好ましい。

【0010】本発明における非極性又は極性が低い有機溶媒の誘電率は、2.2以下であることが好ましい。この誘電率が、2.2を超えると、溶媒の持つ極性のために、導電性ポリアニリン組成物から製膜した皮膜の導電率が低下する傾向がある。

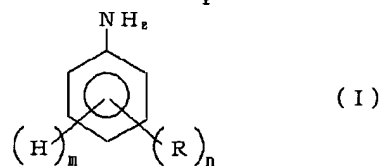
【0011】本発明において使用される非極性又は極性が低い有機溶媒としては、例えば、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素、アルカン、アルケン、鉱油、ハロゲン化アルカン、脂肪族アルコール、アルキルエーテル、ケトン、ハロゲン化芳香族、シクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロ環化合物等が挙げられ、これらの有機溶媒のなかでも好ましく用いられる有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、p-キシレン、m-キシレン、ナフタレン、エチルベンゼン、スチレン、アニリン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、デカヒドロナフタレン、クロロホルム、ブロモホルム、ジクロロメタン、モノクロロメタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、m-クレゾール、クレゾールの異性物混合体、ベンジルアルコール、2-ブタノール、1-ブタノール、ヘキサノール、ペンタノール、デカノール、2-メチル-1-プロパノール、ヘキサノン、ブタノン、ペンタノン、モルフォリン、パーフルオロデカリン、パーフルオロベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの有機溶媒は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。また、これらの有機溶媒のなかでも、ポリアニリンとドーパントの複合体の溶解性の点から特に好ましいものとしては、キシレン、トルエン、m-クレゾール、クレゾールの異性物混合体等が挙げられる。

【0012】本発明におけるポリアニリンの重量平均分子量は、10,000~300,000とすることが好ましく、50,000~200,000とすることがより好ましい。この重量平均分子量が、10,000未満であると、フィルム形成性が劣る傾向があり、300,000を超えると、非極性又は極性が低い有機溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

【0013】本発明におけるポリアニリンの製造に用いる重合用のアニリンモノマーとしては、一般式(I)

【化1】

4



(I)

(式中、Rは各々独立にアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルカノイル基、アルキルチオ基、アリルチオアルキル基、アリロキシ基、アルキルアリル基、アリルアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルスルホニル基、アリル基、アリルチオ基又はアルコキシカルボニル基を示し、mは1~5の整数であり、nは0~4の整数であり、m+nは5である)で表される化合物が挙げられ、これらは、非極性又は極性が低い有機溶剤への溶解性等の点で好ましく、なかでも置換基を有さないアニリンモノマーが、安価等の点でより好ましい。

【0014】本発明におけるポリアニリンの製造法としては、電解酸化重合法、化学酸化重合法等公知の方法が挙げられるが、工業的な観点からは、化学酸化重合法で製造することが好ましい。化学酸化重合後のポリアニリンは、粉末で得られ、この粉末を塩基で脱ドーブしてから乾燥し、塩基性ポリアニリンを得ることができる。この場合、後の乾燥行程で塩基を完全に取り除くことができるように、アンモニア、有機アミン等の揮発性の塩基を用いることが好ましい。また、脱ドーブしたポリアニリンの乾燥温度は、有機溶剤への溶解性、酸化による劣化防止等の点から、真空中で50℃以下で行うのが好ましい。

【0015】本発明における導電性ポリアニリン組成物は、前記塩基性ポリアニリン粉末とプロトン酸であるドーパントとを混合し、非極性又は極性が低い有機溶剤に溶解して得ることが好ましい。ポリアニリンとドーパントは、導電性ポリアニリン組成物中で複合体が形成されることから、この導電性ポリアニリン組成物により作成された皮膜は、10S/cm以上の高い導電率を示す傾向がある。

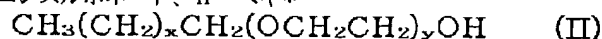
【0016】前記導電性ポリアニリン組成物の製造法は、特表平6-508390号公報等に記載されている。

【0017】本発明におけるポリアニリンの含有量は、導電性ポリアニリン組成物中に、20重量%以下とすることが好ましく、12重量%以下とすることがより好ましい。このポリアニリンの含有量が、20重量%を超えると、未溶解物が多くなり過ぎる傾向がある。

【0018】本発明における導電性ポリアニリン組成物には、ポリアニリンとプロトン酸との複合体の溶解度を向上させるために、界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、特に制限はないが、例えば、

4-ヘキシルエチルフェノール、3-ペンタデシルフェ

ノール、ノニルフェノール、4-ドデシルレゾルシノール、4-(tert-オクチル)フェノール、2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3、4-ジメチルフェノール、2、6-ジメチルフェノール、メチルパラトルエンスルホネート、エチルパラトルエンスルホネート、n-ヘキシルパラトルエンスルホネート、n-ヘキ*



(式中、xは6~14であり、yは1~3である)で表されるエトキシレイト等挙げられる。

【0019】本発明における感圧粘着剤組成物の主成分は、熱可塑性高分子や合成ゴムであり、必要に応じて粘着付与剤(タッキファイヤー)、架橋剤、充填材、可塑剤等を含むことができる。

【0020】本発明における感圧粘着剤組成物中の熱可塑性高分子や合成ゴムとしては、とくに制限は無く、例えば、酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエチレン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリイソブチレン、ポリビニルエーテル、クロロプレン系ゴム、ネオプレン系ゴム、ニトリル系ゴム、スチレン系ゴム、ポリサルファイド系ゴム、ブチル系ゴム、シリコン系ゴム等が挙げられる。

【0021】本発明における感圧粘着剤組成物中に必要に応じて使用される粘着付与剤(タッキファイヤー)としては、特に制限は無く、例えば、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、炭素数が5~9の石油系樹脂、キシレン系樹脂、フェノール系樹脂、クマロン系樹脂等が挙げられる。

【0022】本発明における感圧粘着剤組成物中に必要に応じて使用される架橋剤としては、特に制限は無く、例えば、過酸化物、多官能性のイソシアネート、エポキシ化合物、メラミン系化合物、金属系化合物等で代表される熱で架橋する架橋剤や紫外線や電子線で架橋する成分などが挙げられる。前記紫外線や電子線で架橋する成分としては、不飽和オリゴマ成分や不飽和モノマ成分、光硬化開始剤、増感剤等が挙げられる。さらに、必要に応じて、感圧粘着剤組成物の老化防止剤としての作用も持つ、禁止剤等を含んでもよい。

【0023】紫外線や電子線で硬化する成分中の不飽和オリゴマ成分としては、特に制限は無く、例えば、不飽和ポリアクリレート、不飽和ポリエステル、不飽和ウレタン化合物、不飽和エポキシオリゴマ、ポリビニルシナメート、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、SMAレジン、ヒドロキシアクリレートとのエステル等が挙げられる。紫外線や電子線で硬化する成分中の橋かけ剤やモノマ成分としては、特に制限は無く、例えば、アルキッド樹脂アクリレート、エポキシアクリレ※50

*シルバラトルエンスルホネート、エチルドデシルベンゼンスルホン酸、イソプロピルアミンアルキルアリルスルホネート、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-ドコサノール、下記一般式(II)

【化2】

※-ト、ウレタンアクリレート、モノ、ジ又はトリアクリル酸エステル(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン等)、モノ、ジ又はトリメタクリル酸エステル(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン等)などが挙げられる。

【0024】紫外線や電子線で硬化する成分中の、光又は電子線硬化開始剤としては、特に制限は無く、例えば、各種光ルイス酸発生剤、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ミヒラーズケトン、ビスアジド化合物、モルホリノプロパン系化合物、重クロム酸塩、ジアゾニウム塩、チオキサントン系化合物、クマリン系化合物、チタノセン等が挙げられる。また、増感剤としては、各種アミン類、色素等が挙げられる。また、禁止剤としては、それ自身が安定なラジカルである化合物や重合系に存在するラジカルと容易に反応して安定なラジカルに変わるような化合物が適しており、例えば、キノン類、ハイドロキノン類、ニトロ化合物、ニトロソ化合物、アミノ化合物、ポリヒドロキシ化合物等が挙げられる。

【0025】本発明における感圧粘着剤組成物中の充填剤としては、特に制限は無く、例えば、タルク、シリカ、アルミナ、ガラスフリット、チタニア、炭酸カルシウム、カオリン、ガラスクロス等が挙げられる。

【0026】本発明における感圧粘着剤組成物中の可塑剤としては、特に制限は無く、例えば、フタル酸ジエステル類やブタノールのジエステル、脂肪酸二塩基酸エステル、リン酸エステル、エポキシ脂肪酸エステル、ショウノウ等が挙げられる。また、これらの可塑剤は、同時に軟化剤としての効果も示す。

【0027】本発明における導電性感圧粘着剤組成物中のポリアニリン複合体の含有量は、0.05~10重量%の範囲とすることが好ましく、0.1~10重量%の範囲とすることがより好ましく、0.5~7重量%の範囲とすることが特に好ましい。このポリアニリン複合体の含有量が、0.05重量%未満であると、感圧粘着剤組成物の表面抵抗が高くなり、静電気発生防止効果が低下する傾向があり、10重量%を超えると、粘着性が低下する傾向にある。

【0028】本発明における導電性感圧粘着剤組成物の表面抵抗は、 $10^3 \sim 10^{12} \Omega/\square$ とすることが好ましく、 $10^4 \sim 10^9 \Omega/\square$ とすることがより好ましく、 $10^4 \sim 10^7 \Omega/\square$ とすることが特に好ましい。この表面

抵抗が、 $10^3\Omega/\square$ 未満であると、人体等の帯電体からの静電気の放出の影響を受け易くなる傾向があり、 $10^{12}\Omega/\square$ を超えると、静電気発生防止効果が低下する傾向がある。

【0029】本発明における導電性ポリアニリン組成物と感圧粘着剤組成物の混合方法は、特に制限は無く、導電性ポリアニリン組成物と感圧粘着剤組成物の有機溶剤溶液を混合、加熱して溶剤を除去する方法、導電性ポリアニリン組成物に感圧粘着剤組成物の固形分を溶解、加熱して溶剤を除去する方法等が挙げられる。

【0030】本発明における導電性感圧粘着テープの支持材料としては、特に制限は無く、例えば、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート等）、ナイロン、ポリフッ化エチレン、塩化ビニル、セロファン、アクリル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、紙、布などがある。

【0031】本発明における支持材料の厚さは、粘着剤の塗布等の作業性の点で、 $5\sim 300\mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $15\sim 200\mu\text{m}$ とすることがより好ましく、 $20\sim 150\mu\text{m}$ とすることが特に好ましい。この支持材料の厚さが、 $5\mu\text{m}$ 未満であると、粘着剤塗工時の支持材料の搬送性が低下する傾向があり、 $300\mu\text{m}$ を超えると、粘着剤塗工時の支持材料の搬送性が低下する傾向がある。

【0032】本発明における支持材料は、テープ同士の粘着を防ぐために、背面処理をすることができる。背面処理剤としては、特に制限は無く、例えば、長鎖アルキルアクリレート共重合体、長鎖アルキルビニルエステル共重合体、長鎖アルキルビニルエーテル共重合体、長鎖アルキルアクリルアミド共重合体等の長鎖アルキル基を含有するもの、シリコーン（ポリシロキサン）系、フッ素樹脂系等が挙げられる。また、本発明における支持材料は、本発明の導電性感圧粘着剤組成物との密着性を向上するために、コロナ処理やプライマ処理をすることができる。

【0033】また、本発明における支持材料は、本発明における導電性ポリアニリン組成物で表面処理されてもよく、この場合、処理層の厚みは、支持材料の表面抵抗が $10^3\sim 10^{12}\Omega/\square$ となるように形成するのが好ましい。このように、支持材料を導電化した場合には、感圧粘着層の導電化処理を省略することもできる。

【0034】本発明の導電性感圧粘着テープ中の、本発明の導電性感圧粘着剤組成物の厚さは、 $3\sim 100\mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $5\sim 30\mu\text{m}$ とすることがより好ましく、 $5\sim 20\mu\text{m}$ とすることが特に好ましい。この導電性感圧粘着剤組成物の厚さが、 $3\mu\text{m}$ 未満であると、塗布性が低下する傾向があり、 $100\mu\text{m}$ を超える

と、乾燥性が低下する傾向がある。粘着剤の支持材料への塗布、乾燥、搬送方法は、従来から公知の方法で行うことができ、特に限定されるものではない。

【0035】本発明において、上記したように少量のポリアニリンの添加によって、感圧粘着剤組成物の導電性が著しく向上する理由としては、例えば、C. Y. YANG, Y. CAO, PAUL SMITH, A. J. HEEGER, SYNTHETIC METALS, 53 (1993) 293に記載されているように、感圧粘着剤組成物中でポリアニリン複合体が特殊なモルホロジを呈すること等が挙げられる。

【0036】本発明の導電性感圧粘着剤組成物は、静電気発生防止が必要であるものの接着や引き剥がし時に静電気発生防止が必要である粘着テープ材料及び粘着剤等に好適に使用される。また、本発明による導電性感圧粘着テープは、半導体を静電破壊から保護する分野等に特に好適に使用され、例えば、シリコンウエファのバックグラインド時の表面保護用粘着テープ、ICの自動実装時に使用されるチップキャリアテープ用の粘着テープ、プリント基板等静電気の発生で破壊する恐れがある部品を搭載した機器やプリント基板そのものの保護テープなどに使用される。また、その他の用途でも、引き剥がし時の静電気の発生が嫌われる用途であれば、特に制限無く、好適に用いられ、例えば、テレビやコンピュータ等の表示装置付きの電気機器や自動車用の保護テープ、机や椅子も含めたオフィス用機器の保護テープなどとして、これまで保護テープが必要とされてきた様々な用途に使用できる。

【0037】以下、本発明を実施例を用いて説明する。

【実施例】ポリアニリン及びポリアニリン組成物は、Y. CAO, A. ANDERETTA, A. J. HEEGER, POLYMER, 30 (1989) 2305及び特表平6-508390号公報に基づいて作製した。

【0038】合成例1

アニリン（和光純薬工業（株）、試薬） 40ml と35%塩酸（和光純薬工業（株）製、試薬） 50ml と蒸留水 400ml を1リットルの三角フラスコに入れ、 0°C に冷却し、溶液Aとした。ペルオキシ二硫酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製、試薬） 46g を蒸留水 100ml に溶解し、溶液Bとした。溶液Aを 0°C に保った状態で、攪拌しながら、溶液Bを2時間かけて添加し、添加終了後も攪拌しながら 0°C で3時間放置した。次いで、この溶液をろ過し、蒸留水で十分に洗浄し、メタノール洗浄及びエーテル洗浄を行った後、 50°C の真空乾燥器で乾燥し、粉末状のポリアニリンを得た。次に、前記ポリアニリン 10g を、3%アンモニア水 1000ml に入れ、2時間攪拌した。次いで、この溶液をろ過し、蒸留水で十分に洗浄し、メタノール洗浄及びエーテル洗浄を行った後、 50°C の真空乾燥器で乾燥し、粉末状の塩基性ポリアニリンを得た。得られた塩基性ポリアニリンの収率は36重量%であり、重量平均分子量は $100,000$ （ポリスチレン換算）であった。

【0039】合成例2

合成例1で得られた塩基性ポリアニリン0.5gとドデシルベンゼンスルホン酸(東京化成工業(株)製、試薬)1.81gを窒素置換したグローブボックス内でよく混合した。この混合物に、キシレン20.8gを加え、超音波洗浄器で48時間攪拌した後、遠心分離器で不溶物を分離させ、不溶物をデカンテーションで取り除き、導電性ポリアニリン組成物の溶液(ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントにしたポリアニリンのキシレン溶液)を得た。得られた溶液を溶液1(固形分=10重量%)とする。この溶液1をポリエステルテープ上に塗布し、120℃で60分間乾燥し、皮膜を形成した後、アセトンで洗浄し、風乾した。得られた被膜を、デジタル・マルチメータTR6846((株)アドバンテスト製)で導電率を測定した結果、導電率は80S/cmであった。

【0040】合成例3

合成例1で得られた塩基性ポリアニリン0.5gとカンファースルホン酸(関東化学(株)製、試薬)0.65gを窒素置換したグローブボックス内でよく混合した。この混合物に、m-クレゾール10.35gを加え、超音波洗浄器で48時間攪拌した後、遠心分離器で不溶物を分離させ、不溶物をデカンテーションで取り除き、導電性ポリアニリン組成物の溶液(カンファースルホン酸をドーパントにしたポリアニリンのm-クレゾール溶液)を得た。得られた溶液を溶液2(固形分=10重量%)とする。得られた溶液2をガラス基板上に塗布し、150℃で60分間乾燥し、皮膜を形成した。得られた被膜の導電率を測定した結果、導電率は180S/cmであった。

【0041】合成例4

合成例1で得られた塩基性ポリアニリン0.5gとドデシルベンゼンスルホン酸0.9gと3-ペンタデシルフェノール1.05gとを窒素置換したグローブボックス内でよく混合した。この混合物を、キシレン12.6gに加え、超音波洗浄器で48時間攪拌した後、遠心分離器で不溶物を分離させ、不溶物をデカンテーションで取り除き、導電性ポリアニリン組成物の溶液(ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントにしたポリアニリンのキシレン溶液)を得た。得られた溶液を溶液3(固形分=16重量%)とする。得られた溶液3を合成例2と同様に、皮膜を形成した後、アセトンで洗浄し、風乾した。得られた被膜の導電率を測定した結果、導電率は50S/cmであった。

【0042】合成例5

合成例1で得られた塩基性ポリアニリン0.5gと硫酸(和光純薬製工業(株)製、試薬)1.1gを窒素置換したグローブボックス内でよく混合した。この混合物を、キシレン12gに加え、超音波洗浄器で48時間攪拌したが、全く溶解しなかった。

【0043】合成例6

搅拌机、温度計、コンデンサ、滴下ロートを備えた四つ口フラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート190重量部、酢酸ビニル(ホモポリマのガラス転移点30℃)10重量部、アクリル酸6重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.4重量部及び酢酸エチル50重量部を入れ、窒素置換した後、温度を60℃にして重合が開始したところで、温度を55℃にして8時間重合を行った。なお、重合の後半で、粘度の上昇に伴って5ml/10分の割合で酢酸エチルを滴下し、共重合体溶液(固形分で40重量%)を得た。この共重合体溶液をメタノール中に投入し、共重合体を沈殿させた後、この沈殿物を濾過し、120℃で1時間乾燥して、共重合体1を得た。得られた共重合体1の重量平均分子量は、1200,000であった。次いで、2官能性イソシアネート化合物(ジフェニルメタンジイソシアネート、日本ポリウレタン(株)製商品名、ミリオネートMT)3重量部をキシレン50重量部に混合した溶液に、前記共重合体1100重量部を混合して感圧粘着剤組成物1とした。

【0044】合成例7

搅拌机、温度計、コンデンサ、滴下ロートを備えた四つ口フラスコに、アクリル酸-2-エチルヘキシル84重量部、アクリル酸エチル36重量部、アクリル酸3重量部、ベンゾイルパーオキシド0.48重量部及び酢酸エチル216重量部を入れ、窒素置換した後、温度を60℃にして重合が開始したところで、温度を70℃にして8時間重合を行い、共重合体溶液を得た。この共重合体溶液をメタノール中に投入し、共重合体を沈殿させた後、この沈殿物を濾過し、120℃で1時間乾燥して共重合体2を得た。得られた共重合体2の重量平均分子量は、1150,000であった。次いで、芳香族系テルペン炭化水素樹脂(軟化点110℃)45重量部とイソシアネート化合物(ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、日槽ウレタン(株)製商品名、NDI)1.2重量部をm-クレゾール50重量部に混合した溶液に、前記共重合体2100重量部を混合して感圧粘着剤組成物2とした。

【0045】合成例8

搅拌机、温度計、コンデンサ、滴下ロートを備えた四つ口フラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート90重量部、アクリル酸ブチル20重量部、アクリル酸2エチルヘキシル30重量部、アクリル酸4重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部及び酢酸エチル210重量部を入れ、窒素置換した後、温度を60℃にして重合が開始したところで、温度を70℃にして8時間重合を行い、共重合体溶液を得た。この共重合体溶液をメタノール中に投入し、共重合体を沈殿させた後、この沈殿物を濾過し、120℃で1時間乾燥して共重合体3を得た。得られた共重合体3の重量平均分子量は、1100,000であった。次いで、液状イソシアネート化合物(トリジンジイソシアネート、住友バイエル(株)

11

製商品名、スミジュールT-80)3重量部に、前記共重合体3 100重量部を混合して感圧粘着剤組成物3とした。

【0046】実施例1

合成例6で得られた感圧粘着剤組成物1 100gに、合成例2で得られた溶液1 13gを加え、乳鉢中でよく混合した。この溶液を、乾燥後の粘着剤層の厚みが10 μ mになるように、厚み25 μ mのPET(ポリエチレンテレフタレート)にアプリケーションゲータを使用して塗布した後、防爆型乾燥器で120℃で1時間乾燥し、導電性感圧粘着剤組成物を塗布した導電性感圧粘着テープ1を得た。得られた導電性感圧粘着テープ1のポリアニリンの含有量は、0.42重量%であった。また、得られた導電性感圧粘着テープ1の表面抵抗、透過率及び接着力を、下記の方法にて測定し、測定結果を表1に示した。表面抵抗測定方法：導電性感圧粘着テープに、導電性感圧粘着剤組成物の表面抵抗が測定可能な様に、1cm間隔で2点の電極を金を蒸着して形成した後、マルチメータで表面抵抗を測定した。

透過率測定方法：導電性感圧粘着テープの550nmにおける透過率を、分光光度計(株)日立製作所製、U-3410日立自記分光光度計)で測定した。

接着力測定方法：導電性感圧粘着テープを、長さ150mm、幅20mmの粘着テープ片にし、表面が清浄で平滑な被着体に、重さ2kgのゴムローラを1往復させる方式で圧着し、30分間放置後、接着力(180度ピール、引っ張り速度300mm/分)を測定した。なお、被着体にテープを圧着するときの環境条件は、20 \pm 1℃、65%RHであった。また、被着体はステンレス板及びポリプロピレン板である。

【0047】実施例2

合成例7で得られた感圧粘着剤組成物2 100gに、合成例3で得られた溶液2 6gを加え、乳鉢中でよく混合した以外は、実施例1と同様の方法で感圧粘着剤組成物を塗布した導電性感圧粘着テープ2を得た。得られた導電性感圧粘着テープ2のポリアニリンの含有量は、0.31重量%であった。また、得られた導電性感圧粘着テープ2の表面抵抗、透過率及び接着力を、実施例1と同様の方法で測定し、測定結果を表1に示した。

【0048】実施例3

合成例8で得られた感圧粘着剤組成物3 100gに、

12

合成例4で得られた溶液3 20gとキシレン35gを加え、乳鉢中でよく混合した以外は、実施例1と同様の方法で感圧粘着剤組成物を塗布した導電性感圧粘着テープ3を得た。得られた導電性感圧粘着テープ3のポリアニリンの含有量は、0.64重量%であった。また、得られた導電性感圧粘着テープ3の表面抵抗、透過率及び接着力を、実施例1と同様の方法で測定し、測定結果を表1に示した。

【0049】比較例1

10 合成例6で得られた感圧粘着剤組成物1 100gに、アセチレンブラック(比重1.82、多孔度13.9%)20gを加え、乳鉢中でよく混合した以外は、実施例1と同様の方法で、感圧粘着剤組成物を塗布した感圧粘着テープ4を得た。なお、混合作業中、アセチレンブラックが周囲に飛散し、作業環境を著しく汚染した。また、得られた感圧粘着テープ4の表面抵抗、透過率及び接着力を、実施例1と同様の方法で測定し、測定結果を表1に示した。

【0050】比較例2

20 合成例7で得られた感圧粘着剤組成物2 100gに、膨張黒鉛(比重1.95、多孔度69.3%)10gを加え、80℃に熱したライカイ機中でよく混合した以外は、実施例1と同様の方法で、感圧粘着剤組成物を塗布した感圧粘着テープ5を得た。なお、混合作業中、膨張黒鉛が周囲に飛散し、作業環境を著しく汚染した。また、得られた感圧粘着テープ5の表面抵抗、透過率及び接着力を、実施例1と同様の方法で測定し、測定結果を表1に示した。

【0051】比較例3

30 合成例8で得られた感圧粘着剤組成物3 100gに、膨張黒鉛(比重1.95、多孔度69.3%)3gを加え、80℃に熱したライカイ機中でよく混合した以外は、実施例1と同様の方法で、感圧粘着剤組成物を塗布した感圧粘着テープ6を得た。なお、混合作業中、膨張黒鉛が周囲に飛散し、作業環境を著しく汚染した。また、得られた感圧粘着テープ6の表面抵抗、透過率及び接着力を、実施例1と同様の方法で測定し、測定結果を表1に示した。

【0052】

40 【表1】

表 1

	表面抵抗 (Ω/\square)	透過率 (550nm, %)	接着力 (g/20mm)	
			ステンレス板	ポリプロピレン板
実施例1	10^6	70	600	360
実施例2	10^5	75	480	320
実施例3	10^6	65	460	300
比較例1	10^5	10以下	160	60
比較例2	10^5	10以下	240	100
比較例3	測定不可*	20	360	240

*: 抵抗が高すぎてマルチメータでの測定不可

【0053】表1から、実施例1、実施例2及び実施例3の導電性感圧粘着テープは、比較例1、比較例2及び比較例3の感圧粘着テープに比べ、優れた接着力、透明性、表面抵抗が得られる。

【0054】

【発明の効果】請求項1、2又は3記載の導電性感圧粘着剤組成物は、優れた静電気発生防止能と優れた接着力をもち、作業環境の汚染性もなく、テープ化したときの透明性が優れる。請求項4記載の導電性感圧粘着剤組成物は、請求項1記載の導電性感圧粘着剤組成物の効果を奏し、さらに、導電性ポリアニリン組成物と感圧粘着剤組成物の混合を容易にし、少量のポリアニリン複合体の*

*添加で感圧粘着剤組成物に静電気発生防止に必要な導電性をもたせることができ、テープ化したときの透明性もより優れる。請求項5又は6記載の導電性感圧粘着剤組成物は、請求項4の効果を奏し、さらに導電性ポリアニリン組成物と感圧粘着剤組成物の混合をより容易にし、ポリアニリン複合体の導電率もより向上させ、少量のポリアニリン複合体の添加で感圧粘着剤組成物に静電気発生防止に必要なより大きい導電性をもたせることができ、これをテープ化したときのテープの透明性がより大幅に優れる。請求項7記載の導電性感圧粘着テープは、優れた接着力をもち、作業環境の汚染性もなく、高い静電気発生防止能を有し、テープの透明性も優れる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 J 9/02

J B C

C 0 9 J 9/02

J B C

// C 0 8 L 79/00

L Q Z

C 0 8 L 79/00

L Q Z

(72)発明者 加藤 松生

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 日立

化成工業株式会社内